

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 259/18, C07D 333/24, 231/12, C07C 255/53, 255/54, A01N 37/52, 43/10, 43/56	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/14187 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05617
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. September 1998 (05.09.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 41 099.5 18. September 1997 (18.09.97) DE
197 53 519.4 3. Dezember 1997 (03.12.97) DE
198 02 459.2 23. Januar 1998 (23.01.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICKEN, Karl [DE/DE];
Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE).
RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse
24, D-67063 Ludwigshafen (DE). WETTERICH, Frank
[DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 4, D-67112 Mut-
terstadt (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE];
Von-Gagem-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE).
LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434
Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE];
Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).

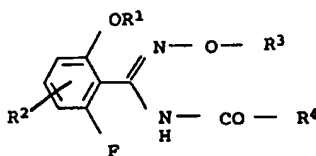
(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,
GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ,
PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches
Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: BENZAMIDOXIM DERIVATIVES, INTERMEDIATE PRODUCTS AND METHODS FOR PREPARING AND USING
THEM AS FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: BENZAMIDOXIM-DERIVAT, ZWISCHENPRODUKTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND
DEREN VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE



(I)

(57) Abstract

The invention relates to benzamidoxim derivatives of formula (I) wherein the substituents have the following meanings: R¹ represents difluoromethyl or trifluoromethyl, R² represents hydrogen or fluorine, R³ represents C₁-C₄ alkyl optionally substituted with cyano, C₁-C₄ halogenalkyl, C₁-C₄ alkoxy- C₁-C₄ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ halogenalkenyl, C₃-C₆ alkynyl, C₃-C₈ cycloalkyl- C₁-C₄ alkyl, R⁴ represents phenyl- C₁-C₆ alkyl, which can carry one or more substituents selected from the group composed of halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogenalkyl, C₁-C₄ alkoxy or C₁-C₄ halogenalkoxy on the phenyl ring, or thienyl- C₁-C₄ alkyl, which can carry one or more substituents selected from the group composed of halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogenalkyl, C₁-C₄ alkoxy or C₁-C₄ halogenalkoxy on the thienyl ring, or pyrazol- C₁-C₄ alkyl, which can carry one or more substituents selected from the group composed of halogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ halogenalkyl, C₁-C₄ alkoxy or C₁-C₄ halogenalkoxy on the pyrazol ring. The invention also relates to intermediate products for the preparation of these derivatives and to their use as fungicides.

(57) Zusammenfassung

Benzamidoxim-Derivate der Formel (I), wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben: R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl, R² Wasserstoff oder Fluor, R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl; R⁴ Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder Thienyl-C₁-C₄-Alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder Pyrazol-C₁-C₄-Alkyl, welches am Pyrazolring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann. Zwischenprodukte zu deren Herstellung und deren Verwendung als Fungizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

BENZAMIDOXIM-DERIVAT, ZWISCHENPRODUKTE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE

5 Beschreibung

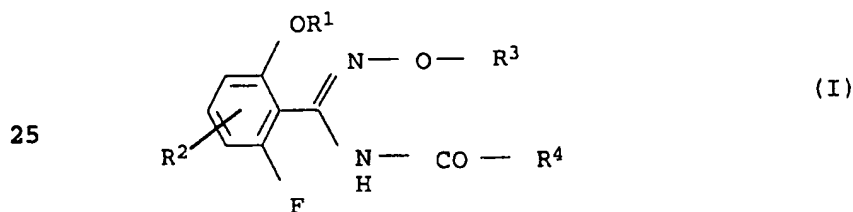
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Benzamidoxim-Derivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu deren Herstellung und deren Verwendung als Fungizide.

10

Aus der JP-A 02/006453 sind Benzamidoxim-Derivate mit fungizider Wirksamkeit beschrieben, die jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen nicht in vollem Umfang zufrieden stellen können.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Benzamido-xim-Derivate mit verbesserter Wirkung, insbesondere auch bei niedrigen Aufwandmengen, zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Benzamidoxim-Derivate
20 der Formel I



wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

30

R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl

R² Wasserstoff oder Fluor

35 R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl

40 R⁴ Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder

45 Thienyl-C₁-C₄-Alkyl, welches am Thienylring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder

Pyrazol-C₁-C₄-Alkyl, welches am Pyrazolring einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann.

5

Bei der Definition der Substituenten R¹ bis R⁴ stehen die angegebenen Begriffe als Sammelbegriff für eine Gruppe von Verbindungen.

10 Halogen steht jeweils für Fluor, Brom, Chlor oder Iod, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Ferner stehen beispielsweise:

15 - C₁-C₄-Alkyl für: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl, insbesondere für Ethyl;

20 - C₁-C₄-Halogenalkyl für: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2-Chlorpropyl oder 3-Chlorpropyl, insbesondere für 2-Fluorethyl oder 2-Chlorethyl;

25 - Cyano-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyanomethyl, 1-Cyanoeth-1-yl, 2-Cyanoeth-1-yl, 1-Cyanoprop-1-yl, 2-Cyanoprop-1-yl, 3-Cyanoprop-1-yl, 1-Cyanoprop-2-yl oder 2-Cyanoprop-2-yl, insbesondere für Cyanomethyl oder 2-Cyanoethyl;

30 - C₁-C₄-Alkoxy für: Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere für Methoxy oder Ethoxy;

35

- C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl für: durch C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, 40 (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl oder 2-(Ethoxy)ethyl, insbesondere für Methoxymethyl oder 2-Methoxyethyl;

45 - C₃-C₆-Alkenyl für: z.B. Prop-2-en-1-yl, n-Buten-4-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl oder 2-Buten-1-yl, insbesondere für Prop-2-en-1-yl;

- C₃-C₆-Halogenalkenyl für: C₃-C₆-Alkenyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, z.B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl oder 3,3-Dichlorallyl, insbesondere für 2-Chlorallyl;
- C₃-C₆-Alkynyl für: z.B. Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-1-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-But-1-in-4-yl oder n-But-2-in-1-yl, insbesondere für Prop-2-in-1-yl;
- C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, (Cyclopropyl)ethyl, 1-(Cyclobutyl)ethyl, 1-(Cyclopentyl)ethyl, 1-(Cyclohexyl)ethyl, 1-(Cycloheptyl)ethyl, 1-(Cyclooctyl)ethyl, 2-(Cyclopropyl)ethyl oder 2-(Cyclobutyl)ethyl, insbesondere für Cyclopentylmethyl;
- Phenyl-C₁-C₆-alkyl für: z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, insbesondere für Benzyl oder 2-Phenylethyl;
- Thienyl-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 2-Thienylmethyl, 3-Thienylmethyl oder 2-Thienylethyl;
- Pyrazol-C₁-C₄-alkyl für: z.B. 1-Pyrazolylmethyl, 2-Pyrazolylmethyl, 3-Pyrazolylmethyl oder 2-Pyrazolylylethyl;

Verbindungen in denen der Substituent R¹ für Difluormethyl, der Substituent R³ für Cyclopropylmethyl und der Substituent R⁴ für Benzyl, welches am Phenylring einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der vorstehend genannten Gruppe, insbesondere einen bis drei Substituenten ausgewählt aus Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl, steht, haben sich als in der Regel besonders wirksam erwiesen.

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ bis R⁴ die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Bedeutungen haben, sind insbesondere bevorzugt.

Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. °C
I. 1	CHF ₂	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl
I. 2	CHF ₂	H	C ₂ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
I. 3	CHF ₂	H	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl
I. 4	CHF ₂	H	CH ₂ -C≡CH	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl

Tabelle 1

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. °C
5	I.1	CHF ₂	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl
	I.2	CHF ₂	H	C ₂ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
	I.3	CHF ₂	H	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl
	I.4	CHF ₂	H	CH ₂ -C≡CH	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl
	I.5	CHF ₂	H	CH ₂ -C≡CH	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
10	I.6	CHF ₂	H	cPr	C ₆ H ₅ -CH ₂	
	I.7	CF ₃	H	cPr	C ₆ H ₅ -CH ₂	
	I.8	CHF ₂	H	cPr	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	75-77
	I.9	CHF ₂	H	cPr	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂	81-83
15	I.10	CHF ₂	H	cPr	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	57-59
	I.11	CHF ₂	H	cPr	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.12	CHF ₂	H	cPr	2-Thienylmethyl	Öl
	I.13	CHF ₂	H	cPr	3-Thienylmethyl	Öl
20	I.14	CHF ₂	H	cPr	Pyrazolyl-1-methyl	
	I.15	CHF ₂	H	cPr	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.16	CHF ₂	5-F	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	
	I.17	CHF ₂	5-F	CH ₂ -CH=CH ₂	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.18	CHF ₂	5-F	CH ₂ -C≡CH	C ₆ H ₅ -CH ₂	
25	I.19	CHF ₂	5-F	CH ₂ -C≡CH	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.20	CHF ₂	5-F	cPr	C ₆ H ₅ -CH ₂	62-65
	I.21	CHF ₂	5-F	cPr	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	64-67
	I.22	CHF ₂	5-F	cPr	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂	72-75
30	I.23	CHF ₂	5-F	cPr	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	74-76
	I.24	CHF ₂	5-F	cPr	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	79-81
	I.25	CHF ₂	5-F	cPr	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.26	CF ₃	5-F	cPr	C ₆ H ₅ -CH ₂	
35	I.27	CHF ₂	4-F	cPr	C ₆ H ₅ -CH ₂	
	I.28	CHF ₂	4-F	cPr	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	
	I.29	CHF ₂	H	cPr	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	69-71
	I.30	CHF ₂	H	CH ₂ -C≡CH	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	74-76
40	I.31	CHF ₂	H	C ₂ H ₅	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
	I.32	CHF ₂	H	CH ₂ -CH=CH ₂	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
	I.33	CHF ₂	H	CH ₂ -CH=CH ₂	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH ₂	Öl
	I.34	CHF ₂	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	65-67
	I.35	CHF ₂	H	CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	Öl

45 cPr steht in der vorstehenden Tabelle für Cyclopropylmethyl

cPr steht in der vorstehenden Tabelle für Cyclopropylmethyl

Die erfindungsgemäßen Benzamidoxim-Derivate der Formel I erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Etherspaltung von 5 fluorierten Benzonitrilen der Formel II, Umsetzung der erhaltenen Benzonitrile III mit Halogenalkanen $\text{CH}_m\text{F}_n\text{Hal}$ (m hat den Wert 0 oder 1, n den Wert 2 oder 3) wie CHF_2Cl oder CF_3I in basischem Medium (vorzugsweise in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids) zu 10 lamin oder dessen Salzen in wäßriger Lösung, vorzugsweise in Wasser oder Wasser/Alkanol-Gemischen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base zu den Benzamidoximen der Formel V, die dann anschließend in an sich bekannter Weise zu den Vorprodukten VI alkyliert werden.

15

Die Benzamidoxime VI können dann in an sich bekannter Weise mit den entsprechenden Säurehalogeniden, vorzugsweise den entsprechenden Säurechloriden, durch Erwärmen in inerten Lösungsmitteln (vorzugsweise auf Temperaturen im Bereich von 20 bis 20 100 °C) acyliert werden.

Als inerte Lösungsmittel eignen sich insbesondere Kohlenwasserstoffe oder Ether, besonders bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, um nur zwei Beispiele zu nennen.

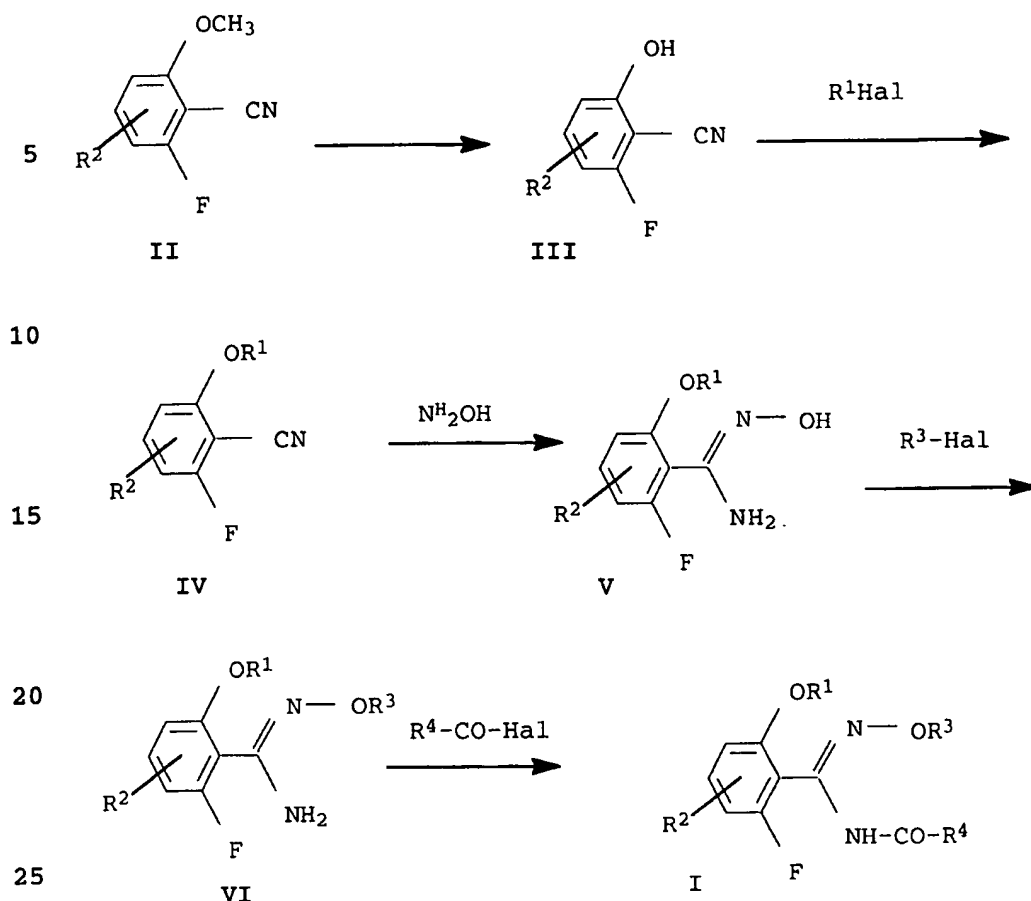
25

30

35

40

45



R^1 steht im vorstehenden Schema für eine Gruppierung CH_mF_n , wobei m den Wert 0 oder 1 und n den Wert 2 oder 3 hat.

30

Die in vorstehendem Reaktionsschema aufgeführten Zwischenprodukte der Formel III, in denen R^2 für Fluor steht und die Zwischenprodukte der Formeln IV, V und VI sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

35

Die Herstellung dieser neuen Zwischenprodukte mit einer Difluor-substitution kann, ausgehend von 2,3-Difluor-6-methoxybenzaldehyd (welches z.B. nach dem Verfahren des Beispiels 27 der WO 97/03071 hergestellt werden kann) nach den in Beispiel 2 beschriebenen

40 Varianten bis zur Stufe der Verbindungen IV geführt werden. Die weiteren Schritte zur Herstellung der entsprechenden Verbindungen V und VI sind dem Fachmann an sich bekannt.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln IV, V und VI sind solche, in
 45 denen R^2 und R^3 (Verbindungen VI) die vorstehend für Verbindungen der Formel I genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen (m und n haben die vorstehend genannten Bedeutungen).

5	Nr.	R ²	m	n	Fp. [°C], NMR (CDCl ₃) ppm
	II.1	H	1	2	6,7t(1H); 7,05-7,2m(2H); 7,55-7,7m(1H)
	II.2	5-F	1	2	6,65t(1H); 7,05-7,2m(1H); 7,4-7,5m(1H)
	II.3	4-F	1	2	
10	II.4	H	0	3	
	II.5	5-F	0	3	

Bevorzugte Verbindungen der Formel V sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

	Nr.	R ²	m	n	Fp. [°C], NMR (CDCl ₃) ppm
	III.1	H	1	2	5,9s(2H); 7,0-7,2m(2H); 7,15t(1H); 7,4-7,55m(1H)
20	III.2	5-F	1	2	4,9s(2H); 6,5t(1H); 6,95-7,05m(1H); 7,15-7,3m(1H); 8,0s(1H)
	III.3	4-F	1	2	
	III.4	H	0	3	
25	III.5	5-F	0	3	

In der nachstehenden Tabelle 4 sind einige bevorzugte Verbindungen der Formel VI aufgeführt.

30	Nr.	R ²	R ³	m	n	Fp. [°C], NMR (CDCl ₃) ppm
	IV.1	H	C ₂ H ₅	1	2	
	IV.2	H	CH ₂ -CH=CH ₂	1	2	
	IV.3	H	CH ₂ -C≡CH	1	2	
35	IV.4	H	c-Pr	1	2	0,3m(2H); 0,55m(2H); 1,2m(1H); 3,9d(2H); 4,85s,br(2H); 6,6t(1H); 6,85-7,1m(2H); 7,35-7,45m(1H)
	IV.5	H	CH ₂ -C≡CH	0	3	
	IV.6	H	c-Pr	0	3	
40	IV.7	5-F	C ₂ H ₅	1	2	
	IV.8	5-F	CH ₂ -CH=CH ₂	1	2	
	IV.9	5-F	CH ₂ -C≡CH	1	2	
45	IV.10	5-F	c-Pr	1	2	0,3m(2H); 0,55m(2H); 1,2m(1H); 3,85d(2H); 4,9s br(2H); 6,55t(1H); 7,0-7,1m(1H); 7,15-7,2m(1H)

Die Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-ether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

5 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silica-
gel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalk-
stein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde,
10 Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunst-
stoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulose-
pulver oder andere feste Trägerstoffe.

15

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen
Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon,
20 die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen
Verbindung I, 70 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an
25 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calcium-
salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser
erhält man eine Dispersion.
- 30 III. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer
erfindungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclo-
hexanon, 30 Gew.-Teilen iso-Butanol, 20 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol
35 Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer
erfindungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclo-
hexanol, 55 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom
40 Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol
Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus
45 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise einer festen erfindungs-
gemäßen Verbindung I, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
Di-iso-butylnaphthalin-2-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des

Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;

5

VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

10 VII.

eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 62 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

15

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

20

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykoether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 50 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

25

30 Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Deuteromyceten, Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Boden-

35 fungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

45

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

5

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die neuen Verbindungen zur Bekämpfung
10 folgender Pflanzenkrankheiten:

- Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben,
15 Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse,
20 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

25

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und
30 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,025 und 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg Wirkstoff pro ha.

35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als
40 Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen
45 eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungs-
gemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die
Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- 5 Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyl-
dithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithio-
carbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-
diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-
Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-
10 Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-
propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thio-
carbamoyl)-disulfid;

- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
15 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-
Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthal-
säure-di-iso-propylester;

- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
20 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthal-
imidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-
3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benz-
imidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benz-
25 imidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benz-
imidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-
phthalimid,

- 30 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodan-
methylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-
2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
35 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-
5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-
5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-
carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-
40 3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-
furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-
benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethyl-
acetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

- 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
- 5 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlor-
- 10 phenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 15 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

- verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlor-
- 20 benzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxa-
- 25 zolidin, 3-[(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonssäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-tri-
- 30 azol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-[(bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

- 35 Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yl-oxy]phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[α -(2,5-dimethyloxy)-o-tolyl]acetamid.

- 40 Anilino-Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin, N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-
- 45 3-carbonitril.

Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

Beispiel 1

5

a) 6-Fluor-2-hydroxibenzonitril

7,8 g 2-Methoxy-6-fluorbenzonitril und 18,0 g Pyridinhydrochlorid wurden unter trockenem Stickstoff 5 h auf 195 °C erhitzt. Nach dem
10 Abkühlen wurde der Ansatz zwischen 50 ml Wasser und 50 ml tert.-Butylmethylether verteilt und anschließend die organische Phase mit 40 ml 2n NaOH extrahiert. Der Alkaliextrakt wurde auf pH 5 eingestellt und anschließend zweimal mit je 40 ml tert.-Butylmethylether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels
15 wurden 4,7 g des gewünschten Produkts als Öl erhalten (HPLC: 93%).

NMR(DMSO) ppm: 6,8-6,95 m(2H); 7,5-7,6 m(1H); 11,8 s,br(1H).

20 b) 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzonitril

In eine Mischung von 10,0 g 2-Hydroxi-6-fluorbenzonitril, 50 ml 1,2-Dimethoxyethan und 25 ml NaOH (33 %) wurden unter Rühren bei 75 °C 6,3 g Chlordifluormethan eingegast (dabei wurde der Rück-
25 flußkühler mit Trockeneis gekühlt) und eine Stunde bei 70-75 °C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 300 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 150 ml tert.-Butylmethylether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden 6,5 g des gewünschten Produkts als Öl erhalten.

30

NMR(CDCl₃) ppm: 6,7 t(1H); 7,05-7,20 m(2H); 7,55-7,70 m(1H).

c) 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzamidoxim

35 Eine Mischung von 6,4 g 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzonitril und 3,1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, 2,6 g Natriumcarbonat, 7 ml Wasser und 35 ml Ethanol wurde 20 h bei 75 °C gerührt.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand
40 zwischen 40 ml 2n HCl und 20 ml Ethylacetat verteilt. Nach dem Abtrennen der HCl-Phase, Neutralisation auf pH 7 und dreimaligem Extrahieren mit je 40 ml tert.-Butylmethylether wurde das Lösungsmittel verdampft. Man erhielt 6,0 g des gewünschten Produkts.

45

NMR(DMSO) ppm: 5,9 s(2H); 7,0-7,2 m(2H); 7,15 t(1H), 7,4-7,44 m(1H); 9,5 s(1H).

d) 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzamid-[O-cyclopropylmethyl]-oxim

5

Zu einer Lösung von 3,0 g 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzamidoxim in 30 ml Dimethylformamid (DMF) wurden bei 0 bis 5 °C 0,4 g 80%iges Natriumhydrid gegeben und bei dieser Temperatur 3 h gerührt. Anschließend wurden bei der gleichen Temperatur 1,8 g Bromcyclo-

10

propylmethan zugegeben und anschließend 2 h bei 5 °C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Ansatz wurde in 300 ml Wasser eingerührt und dreimal mit je 70 ml Cyclohexan extrahiert. Nach Verdampfen des Cyclohexans wurden 1,9 g des gewünschten Produkts erhalten.

15

NMR(CDCl₃) ppm: 0,3 m(2H); 0,55 m(2H); 1,2 m(1H); 3,9 d(2H); 4,85 s,br(2H); 6,6 t(1H); 6,85-7,1 m(2H); 7,35-7,45 m(1H).

e) N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-6-fluorbenzamid-[O-cyclopropylmethyl]-oxim (Verbindung I.6 aus Tabelle 1).

20

1,9 g des nach Stufe d) erhaltenen 2-Difluormethoxy-6-fluorbenzamid-[O-cyclopropylmethyl]-oxims und 1,5 g Phenylelessigsäurechlorid wurden mit 40 ml Toluol 20 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 40 ml Wasser zugesetzt und auf pH 11 eingestellt. Aus der Toluolphase wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels und anschließender Säulecncchromatographie an Kieselgel mit einem 99:1 Gemisch aus Cyclohexan und Ethylacetat als Laufmittel 1,6 g des gewünschten Produkts mit einem Fp. von 58-60 °C

30

NMR(CDCl₃) ppm: 0,2 m(2H); 0,50 m(2H); 1,0 m(1H); 3,9 d(2H); 6,4 t(1H); 6,85-7,0 m(2H); 7,2-7,5 m(6H); 8,5 s(1H).

35 Auf analoge Weise wurde N-Phenylacetyl-2-difluormethoxy-6-fluorbenzamid-[O-allylmethyl]-oxim (Verbindung I.3. aus Tabelle 1) als Öl erhalten.

Beispiel 2 - Herstellung von 2-Hydroxi-5,6-difluorbenzonitril

40

a) Herstellung von 2-Methoxy-5,6-difluorbenzaldehydoxim

Zu einer Mischung von 16,0 g Hydroxylaminhydrochlorid, 18,9 g Natriumacetat und 110 ml 90%igem wäßrigem Methanol tropfte man unter Rühren bei 20-25°C eine Lösung von 29,4 g 2-Methoxy-5,6-difluorbenzaldehyd (Gemäß Bsp. 27 der WO 97/03071). Nach 16 Stunden Rühren wurden nach Verdampfen des Methanols, Anteigen mit 250 ml

45

Wasser, Waschen und Trocknen 28,3 g des gewünschten Produkts mit einem Fp. von 199-201°C erhalten.

b) Herstellung von 2-Methoxy-5,6-difluorbenzonitril

5

Zu einer Suspension von 18,7 g des nach a) erhaltenen Produkts in 100 ml Toluol wurden 20 Tropfen Dimethylformamid gegeben und 16,6 g Thionylchlorid gegeben, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht höher als 30 °C stieg. Nach 4 Stunden Rühren bei 10 30 °C, Verdampfen von Toluol und Thionylchlorid im Vakuum wurden 16,5 g des gewünschten Produkts als Öl isoliert. (NMR(CDCl₃) ppm: 3,9s(3H); 6,65-6,75m(1H); 7,3-7,45m(1H).

c) Herstellung von 2-Hydroxi-5,6-difluorbenzonitril

15

Zu einer Lösung von 23,0 g des nach b) erhaltenen Produkts in 70 ml Toluol wurden bei 50 °C unter Rühren portionsweise 21,7 g AlCl₃ gegeben. Nach Ende der Zugabe wurde 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 350 ml 20 Wasser gegossen und mit 2n HCl auf einen pH-Wert von 1 gebracht. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit tert. Butylmethylether (2 x 100 ml) extrahiert und durch Lösen in 2n NaOH (2 x 80 ml) und Ansäuern der alkalischen Phase mit 2n HCl auf pH 5 gereinigt. Nach Extraktion mit tert. Butylmethylether (2x 80 ml), Trocknen 25 und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 19,9 g des gewünschten Produkts als Öl isoliert. (NMR (CDCl₃) ppm: 6,45s,br(1H); 6,7-6,8m(1H); 7,25-7,4m(1H).

Beispiel 3

30 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63% Cyclohexanon 35 und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 h nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* f.sp.*tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuch- 40 tigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die mit den Wirkstoffen I.3, I.6, I.8, I.9, I.10, I.12, I.13 und I.29. der Tabelle 1 mit 63 ppm-haltiger wäßriger Wirkstoffaufbe- 45 reitung behandelten Pflanzen zeigten keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

Beispiel 3 : Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63% Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 h nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis f.sp.tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die mit den Wirkstoffen II.1 und II.3 der Tabelle 2 behandelten Pflanzen zeigten keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

20

25

30

35

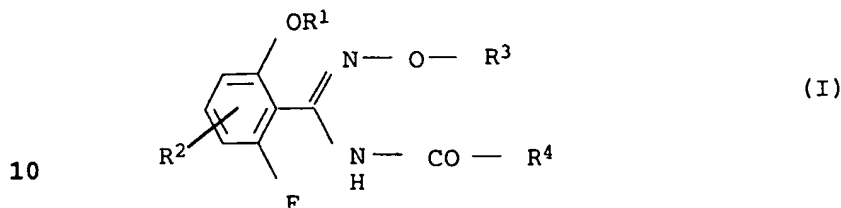
40

45

Patentansprüche

1. Benzamidoxim-Derivate der Formel I

5



10

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

15 R¹ Difluormethyl oder Trifluormethyl

R² Wasserstoff oder Fluor

20 R³ C₁-C₄-Alkyl, welches durch Cyano substituiert sein kann,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl,
C₃-C₆-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-
C₁-C₄-Alkyl

25 R⁴ Phenyl-C₁-C₆-Alkyl, welches am Phenylring einen oder mehrere
Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder
C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder

30 Thienyl-C₁-C₄-Alkyl, welches am Thienylring einen oder
mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann, oder

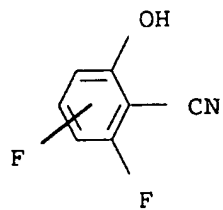
35 Pyrazol-C₁-C₄-Alkyl, welches am Pyrazolring einen oder
mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy tragen kann.

40 2. Benzamidoxim-Derivate der Formel I nach Anspruch 1, in der R⁴
für Benzyl steht, welches am Phenylring einen bis drei Sub-
stituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen,
C₁-C₄-Alkyl, oder C₁-C₄-Alkoxy tragen kann.

45

3. Benzonitrile der Formel III

5

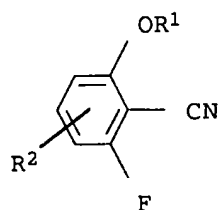


(III)

10

4. Benzonitrile der Formel IV

15



(IV)

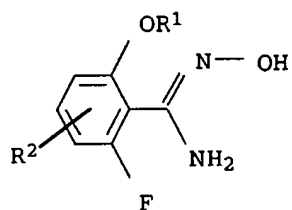
20

wobei R¹ und R² die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

25

5. Benzamidoxime der Formel V

30



(V)

35

wobei R¹ und R² die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

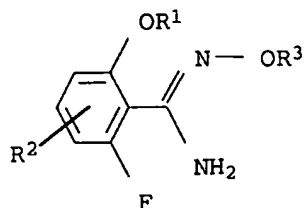
40

45

20

6. Benzamidoxime der Formel VI

5



(VI)

10

wobei R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

7. Verwendung der Benzamidoxim-Derivate der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

8. Fungizide Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens eines Benzamidoxim-Derivats der Formel I.

9. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einem ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I enthaltenden fungiziden Mittel gemäß Anspruch 7 behandelt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 98/05617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C259/18 C07D333/24 C07D231/12 C07C255/53 C07C255/54
A01N37/52 A01N43/10 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 98, no. 1, 30 January 1998 & JP 09 235262 A (NIPPON SODA CO LTD), 9 September 1997 see abstract	1,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 224 (C-599), 24 May 1989 & JP 01 034954 A (HOKKO CHEM IND CO LTD), 6 February 1989 see abstract	1,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 134 (C-0701), 14 March 1990 & JP 02 006453 A (NIPPON SODA CO LTD), 10 January 1990 cited in the application see abstract	1,7,8
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 1999

Date of mailing of the international search report

27/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05617

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 532 (C-659), 28 November 1989 & JP 01 215994 A (HOKKO CHEM IND CO LTD), 29 August 1989 see abstract ---	1
X	EP 0 624 567 A (HOECHST AG) 17 November 1994 see claim 1 ---	3,4
A	EP 0 353 631 A (HOECHST-ROUSSEL PHARMACEUTICALS INC.) 7 February 1990 see page 6, compounds II(d) and II(e) ---	4-6
A	EP 0 402 751 A (BASF AG) 19 December 1990 see page 7, compound VI ---	4
A	EP 0 490 224 A (BASF AG) 17 June 1992 see page 6, compound VI -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05617

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 624567 A	17-11-1994	DE 4315625 A	17-11-1994
		CA 2123242 A	12-11-1994
		JP 7070007 A	14-03-1995
EP 0353631 A	07-02-1990	US 4873234 A	10-10-1989
		US 4960767 A	02-10-1990
		DK 375689 A	02-02-1990
		JP 2073089 A	13-03-1990
		PT 91314 A	08-02-1990
EP 402751 A	19-12-1990	DE 3919435 A	20-12-1990
		CA 2018960 A	14-12-1990
		DE 59005587 D	09-06-1994
		ES 2053010 T	16-07-1994
		HU 209617 B	28-09-1994
		HU 214633 B	28-04-1998
		JP 3031268 A	12-02-1991
		US 5085686 A	04-02-1992
		US 5185027 A	09-02-1993
EP 490224 A	17-06-1992	DE 4039940 A	17-06-1992
		DE 4126935 A	11-02-1993
		AT 135356 T	15-03-1996
		CA 2057519 A	15-06-1992
		DE 59107545 D	18-04-1996
		ES 2085406 T	01-06-1996
		HU 208976 B	28-02-1994
		JP 4300883 A	23-10-1992
		US 5362876 A	08-11-1994
		US 5308828 A	03-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05617

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C259/18 C07D333/24 C07D231/12 C07C255/53 C07C255/54
A01N37/52 A01N43/10 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 98, no. 1, 30. Januar 1998 & JP 09 235262 A (NIPPON SODA CO LTD), 9. September 1997 siehe Zusammenfassung ----	1,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 224 (C-599), 24. Mai 1989 & JP 01 034954 A (HOKKO CHEM IND CO LTD), 6. Februar 1989 siehe Zusammenfassung ----	1,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 134 (C-0701), 14. März 1990 & JP 02 006453 A (NIPPON SODA CO LTD), 10. Januar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ----	1,7,8
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. lationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05617

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 532 (C-659), 28. November 1989 & JP 01 215994 A (HOKKO CHEM IND CO LTD), 29. August 1989 siehe Zusammenfassung ---	1
X	EP 0 624 567 A (HOECHST AG) 17. November 1994 siehe Anspruch 1 ---	3,4
A	EP 0 353 631 A (HOECHST-ROUSSEL PHARMACEUTICALS INC.) 7. Februar 1990 siehe Seite 6, Verbindungen II(d) und II(e) ---	4-6
A	EP 0 402 751 A (BASF AG) 19. Dezember 1990 siehe Seite 7, Verbindung VI ---	4
A	EP 0 490 224 A (BASF AG) 17. Juni 1992 siehe Seite 6, Verbindung VI -----	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05617

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 624567	A	17-11-1994	DE 4315625 A	17-11-1994
			CA 2123242 A	12-11-1994
			JP 7070007 A	14-03-1995

EP 0353631	A	07-02-1990	US 4873234 A	10-10-1989
			US 4960767 A	02-10-1990
			DK 375689 A	02-02-1990
			JP 2073089 A	13-03-1990
			PT 91314 A	08-02-1990

EP 402751	A	19-12-1990	DE 3919435 A	20-12-1990
			CA 2018960 A	14-12-1990
			DE 59005587 D	09-06-1994
			ES 2053010 T	16-07-1994
			HU 209617 B	28-09-1994
			HU 214633 B	28-04-1998
			JP 3031268 A	12-02-1991
			US 5085686 A	04-02-1992
			US 5185027 A	09-02-1993

EP 490224	A	17-06-1992	DE 4039940 A	17-06-1992
			DE 4126935 A	11-02-1993
			AT 135356 T	15-03-1996
			CA 2057519 A	15-06-1992
			DE 59107545 D	18-04-1996
			ES 2085406 T	01-06-1996
			HU 208976 B	28-02-1994
			JP 4300883 A	23-10-1992
			US 5362876 A	08-11-1994
			US 5308828 A	03-05-1994
